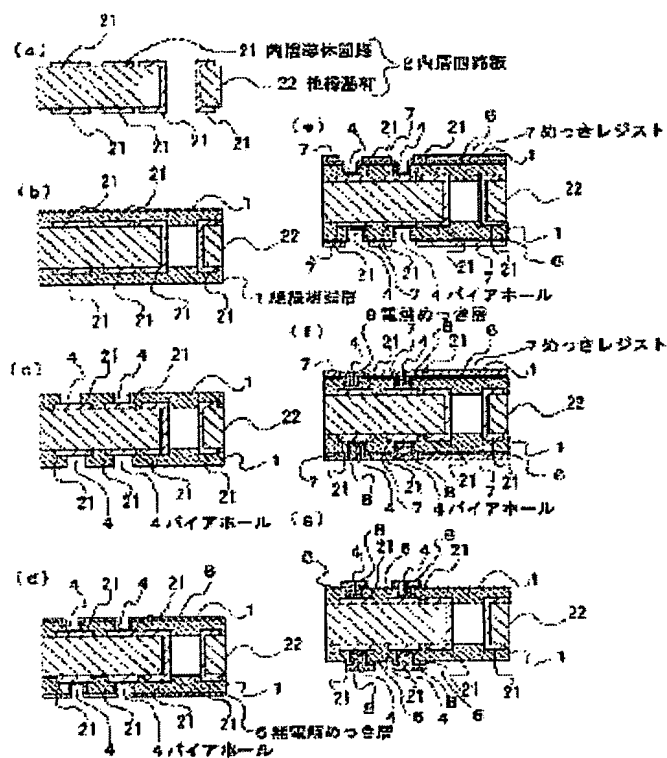


MANUFACTURING METHOD OF PRINTED WIRING BOARD

Patent number: JP2002134880
Publication date: 2002-05-10
Inventor: TAKAI KENJI; URASAKI NAOYUKI; ITO TOYOKI; ARIGA SHIGEHARU; NAKASO AKISHI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
 - international: H05K3/18; C23C18/22; H05K3/38; H05K3/46
 - european:
Application number: JP20000322811 20001023
Priority number(s): JP20000322811 20001023

Abstract of JP2002134880

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a printed wiring board where occurrence of a bump at thinly attached electroless copper plating is well suppressed, with less short circuit between conductor circuits.
SOLUTION: A manufacturing method of a printed wiring board is provided where a process to form an insulating resin layer and a process to form a wiring conductor on the surface by plating are alternately provided. Here, the insulating resin layer is roughened before plating and then a roughening-residue is removed by an ultrasonic wave cleaning.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-134880
(P2002-134880A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	K 4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/22		C 2 3 C 18/22	5 E 3 4 3
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	A 5 E 3 4 6
3/46		3/46	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-322811 (P2000-322811)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年10月23日 (2000. 10. 23)	(72) 発明者	高井 健次 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	浦崎 直之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	伊藤 豊樹 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内

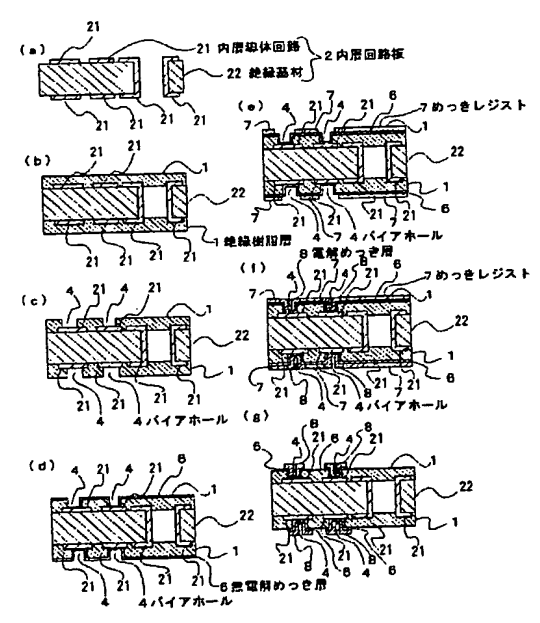
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄付け無電解銅めっき時のこぶの発生抑制に優れ、導体回路間のショート不良の少ないプリント配線板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 絶縁樹脂層を形成する工程と、その表面に配線導体をめっきで形成する工程を、交互に有するプリント配線板の製造方法において、めっき前に絶縁樹脂層を粗化し、次に超音波洗浄により粗化残さを取り除く工程を有するプリント配線板の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁樹脂層を形成する工程と、その表面に配線導体をめっきで形成する工程を、交互に有するプリント配線板の製造方法において、めっき前に絶縁樹脂層を粗化し、次に超音波洗浄により粗化残さを取り除く工程を有するプリント配線板の製造方法。

【請求項2】粗化に、酸化剤を用いる請求項1に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項3】酸化剤に、過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸から選択されたものを用いる請求項2に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項4】超音波の周波数が10～100kHzである請求項1～3のうちいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項5】超音波洗浄の洗浄液が、水、水系、炭化水素、HCF系、アルコール系、シリコン系、塩素系溶剤のうちいずれかである請求項1～4のうちいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型、軽量、高速化の要求が高まり、プリント配線板の高密度化が進んでいる。従来の、銅をエッチングすることで作製するプリント配線板は、サイドエッチングの影響で配線の微細化には限界があり、基板の高密度化には限界があった。そこで近年は電気めっきを用いたセミアディティブ法によるプリント配線板の製造方法が注目されている。このセミアディティブ法は、絶縁樹脂層を過マンガン酸等の酸化剤で化学粗化し、粗化した絶縁樹脂層上にパラジウムのようなめっき触媒を付与し、次に薄付け無電解銅めっきのような給電層を設け、その上にフォトリソ層を形成し、露光現像後、電気めっき回路形成し、レジストを除去した後、余計な給電層をエッチング除去することでプリント配線板を製造する方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のセミアディティブ法により回路形成を行う場合、薄付け無電解銅めっき時にめっきの異常析出であるこぶが発生しやすく、こぶの部分は後のエッチングで除去しきれず、導体回路間のショート不良の原因になりやすい。

【0004】また、エッチング時間を延ばすことでショート不良の発生を減少させることができるが、その場合には導体回路が溶解する不具合が発生する。

【0005】本発明は、薄付け無電解銅めっき時のこぶの発生の抑制に優れ、導体回路間のショート不良の少ないプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下のことを特徴とする。

(1) 絶縁樹脂層を形成する工程と、その表面に配線導体をめっきで形成する工程を、交互に有するプリント配線板の製造方法において、めっき前に絶縁樹脂層を粗化し、次に超音波洗浄により粗化残さを取り除く工程を有するプリント配線板の製造方法。

(2) 粗化に、酸化剤を用いる(1)に記載のプリント配線板の製造方法。

(3) 酸化剤に、過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸から選択されたものを用いる(2)に記載のプリント配線板の製造方法。

(4) 超音波の周波数が10～100kHzである

(1)～(3)のうちいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

(5) 超音波洗浄の洗浄液が、水、水系、炭化水素、HCF系、アルコール系、シリコン系、塩素系溶剤のうちいずれかである(1)～(4)のうちいずれかに記載のプリント配線板の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の絶縁樹脂層を形成する工程は、まず最初の絶縁樹脂層として、絶縁基材を用いることから始まり、その絶縁基材には、ガラス布にエポキシ樹脂などを含浸して硬化させたもの、ポリイミドフィルム、焼結したセラミックなどを用いることができる。また、既に配線導体を形成した回路板の上に絶縁樹脂層を形成するには、無電解めっき用の接着材を、塗布することができる。このような接着材には、プリプレグや樹脂ワニスが含まれるものを用いることができ、基材には、ガラス布基材、紙基材などがあり、樹脂ワニスの樹脂には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂等の熱硬化性樹脂やフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂を用いることができる。フェノール樹脂には、フェノール、メタクレゾール、パラクレゾール、オルソクレゾール、イソプロピルフェノール、パラターシャリブチルフェノール、パライソプロピルフェノールオリゴマー、ノニルフェノール、ビスフェノールA等を用いることができる。熱硬化性樹脂の変性には、桐油等の乾性油、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ化ポリブタジエンなどを用いることができる。また、リン酸エステルのようなリン系化合物、ブROM化フェノールやブROM化エポキシ化合物のようなブROM系化合物、メラミン化合物やトリアジン化合物のような窒素系化合物又は三酸化アンチモンのような無機化合物を単独または混合して熱硬化性樹脂に添加して難燃化することもできる。エポキシ樹脂には、分子内にエポキシ基を有するものであればどの

ようなものでもよく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジリエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジリエーテル化物、フェノール類のジグリシジリエーテル化物、アルコール類のジグリシジリエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などがある。これらは併用してもよく、エポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていてもよい。このエポキシ樹脂とともに用いる硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化物などがある。多官能フェノール類の例として、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビスフェノール類、及びこれらのハロゲン化物、アルキル基置換体などがある。更に、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック、レゾールがある。アミン類の例としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩及び脂肪族環状アミン類、グアニジン類、尿素誘導体等がある。これらの化合物の一例としては、N、N-ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,4,0]-5-ノネン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ピペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、トリルピグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素等がある。イミダゾール化合物の例としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、

ル、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどがある。酸無水物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。有機リン化合物としては、有機基を有するリン化合物であれば特に限定せず使用でき、例えば、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリ(ジクロロプロピル)、リン酸トリ(クロロプロピル)、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、フェニルフォスホン酸、トリフェニルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどがある。これらの硬化剤は、単独、或いは、組み合わせて用いることもできる。これらエポキシ樹脂用硬化剤の配合量は、エポキシ基の硬化反応を進行させることができれば、特に限定することなく使用できるが、好ましくは、エポキシ基1モルに対して、0.01~5.0当量の範囲で、特に好ましくは0.8~1.2当量の範囲で使用する。また、エポキシ樹脂には、必要に応じて硬化促進剤を配合してもよい。代表的な硬化促進剤として、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩等があるが、これに限定されるものではない。このエポキシ樹脂物は、硬化させて用いるものであるが、その硬化反応は、反応が進行するのであればどのような温度で行ってもよいが、一般には室温乃至250℃の範囲で硬化させることが好ましい。またこの硬化反応は、加圧下、大気圧下又は減圧下に行うことができる。ポリイミド樹脂には、ビスマレイミド樹脂をアミン類で硬化させたもの、これらのプレポリマーをエポキシ樹脂、ビスシアネートモノマー、アミノフェノール、ビスフェノール、ジカルボン酸等で硬化させたものが使用できる。上記、樹脂を可溶性溶媒に溶解させ樹脂ワニスとし、必要に応じ、硬化剤、反応促進剤、および難燃剤、熱可塑性樹脂粒子、硬化促進剤、着色材、紫外線不透過剤、酸化防止剤、還元剤などの各種添加剤や充填材を加えて調合する。これらの樹脂ワニスをブリブレッグとするには、前述の基材に含浸するほかに、樹脂ワニスを支持フィルムや支持金属にキスコート、ロールコート、コンマコートなどを用いて塗布し、120℃~350℃で20~180分間程度加熱し、完全に硬化させて形成する方法がある。加熱は、使用する樹脂によって、それぞれ適切な条件で行うことが好ましい。

【0008】絶縁樹脂層の表面に配線導体をめっきで形成する工程は、必要な箇所のみ無電解めっきを行うことで形成することができ、通常は無電解めっきによる配

線導体の形成の技術を用いることができる。例えば、絶縁樹脂層の表面に無電解用めっき用触媒を付着させた後、めっきが行われない表面部分にめっきレジストを形成して、無電解めっき液に浸漬し、めっきレジストに覆われていない箇所のみ無電解めっきを行う。その後、必要があればめっきレジストを除去して回路基板とする。このときの無電解めっき用触媒は、通常パラジウムを用いることが多く、絶縁樹脂層に無電解用めっき用触媒を付着させるには、パラジウムを錯体の状態で水溶液に含ませ、可とう性の絶縁基材を浸漬して表面にパラジウム錯体を付着させ、そのまま、還元剤を用いて、金属パラジウムに還元することによって可とう性の絶縁基材表面にめっきを開始するための核を形成することができる。通常は、このような操作をするために、被めっき物を、アルコールや酸で洗浄し、表面に付着した人体の指からの脂肪分や加工機械からの油分を除去し、絶縁樹脂層表面にめっき用触媒を付着させやすくするクリーナーコンディショナー工程、絶縁樹脂層表面に金属パラジウムを付着させる増感工程、めっき金属の密着力を高めあるいはめっきを促進する密着促進工程、めっき金属を析出させる無電解めっき工程、そして、必要な場合に、中和などの後処理工程を行う。

【0009】また、めっきを行う前に、絶縁樹脂層の表面を粗化して、めっき金属と絶縁樹脂との結合をより強力にしなければならず、めっき前に絶縁樹脂層を粗化する工程には、溶剤などによる膨潤や、酸化剤による絶縁樹脂表面の酸化を行うことができる。中でも、この粗化には、酸化剤を用いることが好ましく、このような酸化剤としては、過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸から選択されたものを用いることができる。

【0010】超音波洗浄により粗化残さを取り除く工程は、上記した粗化後の絶縁樹脂層表面が脆弱化しており、めっきが析出する時の応力で剥離してしまうのを防ぐためにもうけるもので、絶縁樹脂層表面の脆弱層を超音波洗浄により取除くものである。超音波洗浄の際の洗浄液には、水、水系、炭化水素、HCFC系、アルコール系、シリコン系、塩素系溶剤のいずれかを用いることができる。このような洗浄液に超音波振動を伝えるには、たとえば、ステンレスのチャンバーに洗浄液を蓄え、そのチャンバーに超音波振動の振動子を接続するなどして行う、このときの超音波振動は、周波数が10～100kHzの範囲であることが好ましい。この範囲の下限未満であると、超音波による絶縁樹脂層の脆弱層の除去が不十分であり、この範囲の上限を越えると、装置がおおがかりとなり経済的でない。

【0011】また、配線導体と絶縁樹脂層を交互に形成するときに、絶縁樹脂層にはバイアホールを形成することができ、このバイアホールを形成する方法としては、レーザーを用いることができる。ここで用いることができるレーザーとしては、CO₂レーザーやCOレーザー

一、エキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーがある。中でもCO₂レーザーが容易に大出力を得られることから直径50μm以上のバイアホールの加工に適している。直径50μm未満の微細なバイアホールを加工する場合は、より短波長で集光性のよいYAGレーザーが適している。レーザーを照射してバイアホールをあけるときに用いるレーザー加工機の穴あけ条件は、めっき銅の厚さと接着剤の種類及び接着剤の厚さにより調整しなければならず、実験的に求めるのが好ましく、エネルギー量としては、0.001W～1Wの範囲内であって、レーザー発振用の電源をパルス状に印加し、一度に大量のエネルギーが集中しないよう制御しなければならない。この穴あけ条件の調整は、内層回路板の内層回路に達する穴があけられることと、穴径をできるだけ小さくするために、レーザー発振用の電源を駆動するパルス波形デューティー比で1/1000～1/10の範囲で、1～20ショット（パルス）であることが好ましい。波形デューティー比が1/1000未満であると穴をあけるのに時間がかかりすぎ効率的でなく、1/10を越えると照射エネルギーが大きすぎて穴径が1mm以上に大きくなり実用的でない。ショット（パルス）数は、穴内の接着剤が内層回路に達するところまで蒸発できるようにする数を実験的に求めればよく、1ショット未満では穴があけられず、20ショットを越えると、1ショットのパルスの波形デューティー比が1/1000近くであっても穴径が大きくなり実用的でない。バイアホール内部の樹脂残さの除去及び、絶縁樹脂層表面の粗化は、上記した工程により同時に行うことができる。

【0012】

30 【実施例】実施例1

図1(a)に示すように、絶縁基材22に、厚さ18μmの銅箔を両面に貼り合わせた厚さ0.2mmのガラス布基材エポキシ銅張り積層板であるMCLE-679（日立化成工業株式会社製、商品名）を用い、その不要な箇所の銅箔をエッチング除去し、スルーホールを形成して、内層導体回路21を形成し、内層回路板2を作製した。その内層回路板2の内層導体回路21の処理を、MEC etch BOND CZ-8100（メック株式会社製、商品名）を用い、液温35℃、スプレー圧0.15MPの条件で、スプレー噴霧処理し、銅表面を粗面化して、粗さ3μm程度の凹凸を作り、MEC etch BOND CL-8300（メック株式会社製、商品名）を用いて、液温25℃、浸漬時間20秒間の条件で浸漬して、銅表面に防錆処理を行った。図1(b)に示すように、内層回路板2の両面に、絶縁接着剤であるBL-9700（日立化成工業株式会社製、商品名）を厚さ0.04mmに塗布し、170℃で60分加熱し、絶縁樹脂層1を形成した。図1(c)に示すように、炭酸ガスインパクトレーザー穴あけ機L-500（住友重機械工業株式会社製、商品名）により、直径80μmのバ

イアホール4をあけ、過マンガン酸カリウム65g/リットルと水酸化ナトリウム40g/リットルの混合水溶液に、液温70℃で20分間浸漬し、スミアの除去を行うと同時に表面に微細な凹凸を作った。次に、超音波洗浄装置PUC-0586（東京超音波技研株式会社製、商品名）を用いて、洗浄液イオン交換水、発信周波数25kHz、出力600Wの条件で5分間超音波処理を行い、基板表面の脆弱層の除去を行った。その後、パラジウム溶液であるHS-202B（日立化成工業株式会社製、商品名）に、25℃で15分間浸漬し、触媒を付与した後、CUST-201（日立化成工業株式会社製、商品名）を使用し、液温25℃、30分の条件で無電解銅めっき液を行い、図1（d）に示すように厚さ0.3μmの無電解銅めっき層6を形成した。図1（e）に示すように、ドライフィルムフォトレジストであるRY-3025（日立化成工業株式会社製、商品名）を、無電解銅めっき層6の表面にラミネートし、電解銅めっきを行う箇所をマスクしたフォトマスクを介して紫外線を露光し、現像してめっきレジスト7を形成した。図1（f）に示すように、硫酸銅浴を用いて、液温度25℃、電流密度1.0A/dm²の条件で、電解銅めっきを20μmほど行い、回路導体層/回路導体間隔（L/S）=30/30μmとなるように電解銅めっき層8を形成した。次に、図1（h）に示すように、レジスト剥離液であるHTO（ニチゴー・モートン株式会社製、商品名）でドライフィルムの除去を行い、引き続き余分な個所の無電解銅めっき層をエッチング除去することで基板を作製した。

【0013】実施例2

超音波時の洗浄液に水系界面活性剤であるCLC-601（日立化成工業株式会社製、商品名）を用いた他は、*

*実施例1と同様に基板を作製した。

【0014】実施例3

超音波時の洗浄液に炭化水素系の洗浄液であるクリーンスルーB-13（花王株式会社製、商品名）を用いた他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0015】実施例4

超音波時の洗浄液にHCF C系の洗浄液であるHCF C-141b（セントラル硝子株式会社製、商品名）を用いた他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0016】実施例5

超音波時の洗浄液にアルコール系の洗浄液である60vol%エタノールを用いた他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0017】実施例6

超音波時の洗浄液にシリコン系の洗浄液であるテクノケアFRS-1（東芝製、商品名）を用いた他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0018】実施例7

超音波時の洗浄液に塩素溶剤系の洗浄液である1-1-1トリクロロエタンを用いた他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0019】比較例1

超音波洗浄を行わなかった他は、実施例1と同様に基板を作製した。

【0020】実施例1～7、比較例1で作製した基板の回路導体層/回路導体間隔（L/S）=30/30μmの個所において、単位面積当たりのショートの数进行测试した結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

		洗浄液	単位面積（dm ² ）あたりのショート数
実施例	1	水	0.0
	2	水系	0.0
	3	炭化水素系	0.0
	4	HCF C系	0.0
	5	アルコール系	0.0
	6	シリコン系	0.0
	7	塩素溶剤系	0.0
比較例	1	なし	5.5

【0022】表1に示したように、本発明によるプリント配線板のショート不良を抑制することができる。

【0023】

【発明の効果】本発明のプリント配線板の製造方法によれば、粗化時にできた樹脂脆弱層を除去することでめっき析出不良を抑制し、配線のショート不良を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）～（h）はそれぞれ、本発明の一実施例

を示す各工程における断面図である。

【符号の説明】

1. 絶縁樹脂層

2. 内層回

路板

21. 内層導体回路

22. 絶縁

基材

4. バイアホール

6. 無電解

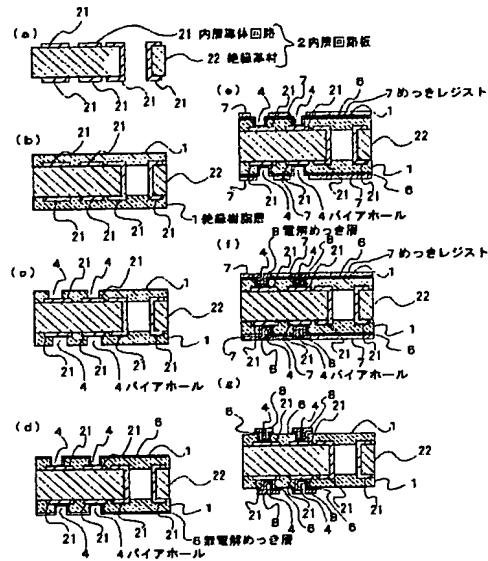
銅めっき層

7. めっきレジスト

8. 電解銅

めっき層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 有家 茂晴
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
 工業株式会社総合研究所内
 (72)発明者 中祖 昭士
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
 工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4K022 AA13 AA15 AA17 AA18 AA24
 AA37 AA42 BA08 BA35 CA02
 CA09 CA12 CA15 DA01
 5E343 AA02 AA12 AA36 AA38 BB24
 BB71 CC23 CC24 CC25 CC32
 CC35 CC47 CC48 DD33 EE05
 EE12 GG14
 5E346 AA12 AA15 BB01 CC02 CC08
 CC31 CC51 CC58 DD01 DD23
 DD33 DD47 EE33 EE38 EE39
 GG16 GG27 HH08 HH11